



TITLE:

90 nm真空紫外超短パルス光源を 駆使した時間分解光電子分光法に よる超高速光反応ダイナミクスの 研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

佐藤, 元樹

CITATION:

佐藤, 元樹. 90 nm真空紫外超短パルス光源を駆使した時間分解光電子分光法による超高速光反応ダイナミクスの研究. 京都大学, 2016, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2016-07-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19915>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士（理 学）	氏名	佐藤 元樹
論文題目	90nm 真空紫外超短パルス光源を駆使した時間分解光電子分光法による超高速光反応ダイナミクスの研究		
(論文内容の要旨)			
<p>【序】</p> <p>時間分解光電子分光法は、光反応過程上のあらゆる電子状態の連続検出を実現し、電子束縛エネルギー・スペクトルとベクトル相関量(光電子角度異方性)のような多元的な物理量を提供する実績ある時間分解分光の一手法として広く用いられている。しかし、検出にはイオン化状態への一光子励起が原理的に不可欠である。多くの重要な分子では、終状態である電子基底状態の時間分解観測に真空紫外(< 200 nm)領域の高い光子エネルギーの極短パルス検出光が必要になるため、同領域の光発生技術的困難と相まって観測上の制限となっていた。本論文では、研究グループで開発した91 nm真空紫外フェムト秒パルス光源を組み合わせた気相時間分解光電子分光法を動力学研究上重要な3つの系に適用した。高光子エネルギー光源を組み合わせた時間分解光電子分光法の技術的確立を目指すとともに、その分光学的利点をこれらの系への応用を通して明示・提案するのが本論文の主たる目的である。</p>			
<p>【Kr Rydberg電子波束の光電子角度異方性観測と理論解析】</p> <p>パルス光源の光学特性である高い時間コヒーレンスは、光励起された準位の量子位相に引き継がれるため、複数の状態を分光学的に同時観測すると時間次元で量子干渉が生じる。単純な電子構造をもつ気相希ガス原子のリドベルグ準位は、イオン化動力学研究の中心的対象となってきた。本研究では91 nm光源で$^2P_{3/2}9s[3/2]_1$と$^2P_{3/2}7d[3/2]_1$からなるStark影響のないリドベルグ電子波束を発生させ、時間発展を時間分解光電子イメージング法で逐次観測した。波束化されたRydberg原子は電子状態を周期的に変化させる。光電子分光法の観測量である光電子角度分布は試料の電子状態を鋭敏に反映することから、電子波束の状態変化が光電子異方性因子に量子振動として検出された。この時間挙動は多チャンネル量子欠損理論による状態混合性を取り込んだ単純な角運動量代数モデルで説明された。本研究では、波束化検出することでイオン化動力学因子の一つである光電子位相シフト量を符号情報とともに決定できる可能性も指摘した。</p>			
<p>【テトラメチルエチレン(TME)の熱的構造異性化反応の追跡】</p> <p>一般に光励起後分子が無輻射遷移により電子基底状態に失活した場合、吸収した光子エネルギーは全て振動・回転といった力学エネルギーに変換され、熱的駆動力により構造異性化やフラグメント化といった後続反応を起こし得る。TMEでも光励起後構</p>			

造異性体の生成が確認されていたが、反応が電子励起状態からの直接経路により起こるのか、電子基底状態に失活した後に熱的後続経過程で起こるのか実験的結論が出ていなかった。本研究では205 nmパルス光で3s リドベルグ状態と $\pi\pi^*$ 状態の境界領域へ光励起し、反応ダイナミクスを91 nm真空紫外パルスを検出光とした時間分解光電子分光法により観測した。およそ2.6 psの脱励起過程に伴う電子基底状態のブリーチ信号の回復と励起状態信号の指数関数的減衰に続き、数100 ps以上の長時間スケールで基底状態のポピュレーションが再減衰する挙動が見られた。これと同期して発生する正スペクトルは、発生が予測される構造異性体の持つスペクトルとよく一致し、あらゆるスペクトル要素の時間推移は連続反応モデルによる一次速度式で矛盾なく説明された。結果、TMEの光励起による構造異性化が、電子基底状態の高振動励起状態から断熱的に起こることを明らかにした。

【1,3-シクロヘキサジエン(CHD)分子の深紫外光開環反応の観測】

深紫外光吸光によるCHDの光開環反応は、Woodward-Hoffmann則に従う電子環状反応の教科書的事例として認知され、これまで多くの時間分解分光研究や理論研究の対象となってきた。高い時間分解能の超高速分光法の発展とより精密な理論計算モデルの発達により励起状態の脱励起過程が比較的詳らかになった一方、環状CHDの再生経路と鎖状hexatriene (HT)の生成経路の量子分岐比には未だ議論の余地がある。本研究では、273 nm励起光で駆動した光開環反応を91 nm真空紫外パルスを検出光とした時間分解光電子イメージング法で観測した。約150 fsの寿命をもつ1B, 2A電子励起状態の脱励起に続き、電子基底状態のブリーチ信号の回復と鎖状HT信号の生成が観測された。両信号の時間推移は開始と終息時間が一致した。これは同一状態から二つの状態に分岐し同時生成するような反応過程の特徴である。両状態のスペクトル形状を元にブリーチ信号の傾向を解析した結果分岐比は7:3と決定され、液相と気相で反応過程上量子収率に大きな差はないことが明らかとなった。

【結び】

現在の光電子分光法における検出限界とは主に使用光源にまつわるものであり、1) 検出光子エネルギーと2) 時間分解能に大別できる。本論文で述べられた一連の研究は、前者の観点から手法改良を行う取り組みであり、反応動力学研究における分光学的利点を明らかにした。励起光として、吸収エネルギーの高いリドベルグ準位のコヒーレント励起実験を行い、電子波束の運動を光電子角度異方性の量子振動として検出するとともに、波束化することで初めて検出が可能になる光電子動力学因子の可能性を指摘した。また、高光子エネルギーの真空紫外検出光を組み合わせた時間分解光電子分光法が、光励起反応の終状態である電子基底状態を直接観測することを実現し、その再生過程や熱的後続反応、生成分岐比といった物理量が検出できることを示した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

真空紫外・極端紫外領域におけるコヒーレント光源として、高強度の超短パルスによる高次高調波が挙げられる。申請者は学位論文において、真空紫外領域の高調波光源を用いた時間分解光電子分光法の技術的確立を行い、高い光子エネルギーを持つ同光源の分光学的利点を明らかにした。以下の1つの原子と2つの分子系に対して時間分解光電子計測を行い、

- (1) クリプトン原子におけるリドベルグ電子波束の観測
- (2) 基底状態に生成したホットなテトラメチルエチレン分子の異性化反応
- (3) シクロヘキサジエン分子の開環反応ダイナミクスとその量子収率

に関する知見を得た。その成果は国際誌Applied Physics Express、The Journal of Physical Chemistry Letters、およびThe Journal of Physical Chemistry A (in press) に掲載された。

本論文で述べられた研究の質は高く、今後の超高速光化学反応ダイナミクス研究の展望を大きく開くものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年5月24日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降